Über Versuche zur Spaltung substituierter Hydroxylamine in optisch aktive Isomere.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen.

Vorgelegt von

Heinrich Denner

aus Eschenhof.

Druck der Buchdruckerei Eugen Göbel in Tübingen

1930.

Referent: Prof. Dr. Meisenheimer.

Von der Fakultät angenommen den 24. Januar 1929.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. J. Meisenheimer im Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. J. Meisenheimer,

für das mir stets bewiesene Wohlwollen und für die liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Die Frage nach den stereochemischen Verhältnissen organischer Stickstoffverbindungen hat die Chemiker schon lange Zeit beschäftigt. War es doch vom wissenschaftlichen Standpunkt aus interessant, eine Parallele zwischen Stickstoff- und Kohlenstoffderivaten zu ziehen. Hinsichtlich des asymmetrischen, koordinativ vierwertigen Stickstoffs wurden die Erwartungen voll erfüllt, da die Spaltung solcher Verbindungen in zahlreichen Fällen gelungen ist.

Anders verhält sich der gesättigte dreiwertige Stickstoff. Verbindungen vom allgemeinen Typus N a b c, also tertiäre Amine, müßten bei nicht planer Konfiguration auch in stereoisomeren Formen auftreten. Zahlreiche Versuche darüber sind in der Literatur beschrieben[1]), die letzten Endes alle zu einem negativen Resultat geführt haben. Wohl wurden vor etlichen Jahren einige (vermeintliche!) stereoisomere Verbindungen des gesättigten dreiwertigen Stickstoffs beschrieben, aber eine Spaltung in optisch aktive Komponenten gelang nie. Das Auftreten von Isomeren an sich berechtigt jedoch noch nicht zur Annahme eines asymmetrischen Stickstoffatoms oder läßt zum wenigstens die Entscheidung dieser Frage noch offen, da die Ursache der Isomerie auch anderer Natur sein kann. Einwendungen dieser Art hat J. M e i s e n h e i m e r[2]) schon sehr bald gemacht und es ist diesem Autor vor einigen Jahren auch mit M. S c h ü t z e[3]) bzw. A. D i e d r i c h[4]) und E. S t o t z[5]) der Nachweis gelungen, daß die vermeintlichen stereoisomeren A c y l i n d a z o l e von K. v. A u w e r s[6]) und die 1 - M e t h y l - 2 - a l k y l - t e t r a c h i n o l i n e von M. F r e u n d und E. K e ß l e r[7]) nicht in stereoisomeren Formen existieren. Kürzlich haben nun J. M e i s e n h e i m e r und E. M a h l e r[8])

[1]) Vgl. dazu B. **55**, 526 (1922).
[2]) B. **56**, 1353 (1923).
[3]) S. Anm. 2.
[4]) B. **57**, 1715 (1924).
[5]) B. **58**, 2320 (1925).
[6]) B. **22**, 1330 (1919).
[7]) J. pr. **98**, 233 (1918).
[8]) A. **462**, 301 (1928).

bewiesen, daß das einzige in der Literatur noch existierende Verbindungspaar, nämlich das Methyl-conhydrinon und Methyl-isopelletierin von K. Heß[9]) nicht stereo- sondern strukturisomer ist.

Es sind also zurzeit tatsächlich keine stereoisomeren Verbindungen des gesättigten dreiwertigen Stickstoffs bekannt, und man ist daher zu der Annahme berechtigt, daß in diesen Verbindungen die Velanzen des Stickstoffatoms in einer Ebene liegen.

Das steht aber im Widerspruch mit anderen Beobachtungen: Formuliert man wie A. Werner asymmetrische Sulfoniumsalze, die bekanntlich spaltbar sind, nach dem Schema (Sabc) x mit koordinativ dreiwertigem Schwefelatom, dann ist rein formell das Sulfonium-ion mit einem Amin vergleichbar. Danach sollte man also eine Spaltbarkeit ungleichartig substituierter tertiärer Amine erwarten. Auch Sulfinsäureester haben sich neuerdings[10]) als in optische aktive Formen spaltbar erwiesen. In diesem Falle ist die Analogie mit den Aminen noch in die Augen fallender; in den Aminen liegt ein koordinativ dreiwertiges Stickstoffatom, in den Sulfinsäureestern ein koordinativ dreiwertiges Schwefelatom vor.

Auch in der Stickstoffchemie kennen wir Tatsachen, die gebieterisch die Annahme einer räumlichen Anordnung der Valenzen eines dreiwertigen Stickstoffatoms fordern: Das Auftreten isomerer Verbindungen des ungesättigten dreiwertigen Stickstoffs kann, wie wohl jetzt allgemein anerkannt wird, nur auf Stereoisomerie am Stickstoffatom zurückgeführt werden. Zu diesen Verbindungen gehören in der Hauptsache Oxime, Diazoverbindungen und Hydrazone. A. Hantzsch und A. Werner[11]) faßten die Ergebnisse der Untersuchungen über die genannten Verbindungen in folgendem Satz zusammen: „Die drei Valenzen des Stickstoffatoms sind bei gewissen Verbindungen nach den Ecken eines (jedenfalls nicht regulären) Tetraeders hin gerichtet, dessen vierte Ecke vom Stickstoffatom selbst eingenommen wird."

[9]) A. **441**, 101 (1925).
[10]) H. Phillips, Soc. **127**, 2552 (1925).
[11]) B. **23**, 18 (1890).

Hier haben wir also einen offenbaren Widerspruch mit den Resultaten der Arbeiten über den gesättigten dreiwertigen Stickstoff.

Mit Rücksicht auf die stereoisomeren Oxime versprachen Spaltungsversuche mit Hydroxylamin derivaten besondere Aussicht auf Erfolg. Denn möglicherweise brachte die Einführung der Hydroxylgruppe in das Molekül wie bei den Oximen eine größere Stabilisierung der erhofften Stereoisomeren mit sich. Von J. Meisenheimer[12]) ist bereits das N-Benzyl-N-(p-nitrobenzyl)-hydroxylamin beschrieben worden, es konnten aber keine kristallisierenden Salze mit einer optisch aktiven Säure dargestellt werden.

Vorliegende Arbeit befaßt sich nun mit der Darstellung und den Versuchen zur Spaltung von Verbindungen vom allgemeinen Typus Nab (OH), also mit asymmetrischen Hydroxylaminen. Untersucht wurden zunächst Methyl-äthyl-hydroxylamin und Methyl-benzyl-hydroxylamin, deren α,α'-Bromcampher sulfonate bzw. sauren Tartrate und α,π-Bromcampher sulfonate zum Teil gut kristallisierende Verbindungen sind; bei beiden Basen wurden indessen keine Anzeichen für das Vorhandensein spiegelbildisomerer Formen gefunden.

Nun geht bei der Salzbildung der Hydroxylamine der Stickstoff bekanntlich vom drei- in den koordinativ vierwertigen Zustand über. Beim Lösen in irgendwelchen Lösungsmitteln könnte das Salz zum Teil wieder in Säure und Hydroxylamin dissoziieren und dieser Vorgang könnte sehr wohl mit rascher Racemisation verbunden sein. Denn die Walden'sche Umkehrung hat uns ja gelehrt, daß Vorgänge, die sich an dem asymmetrischen Atom selbst abspielen, sehr häufig von totaler Racemisation begleitet sind.

Um diesem Übelstande aus dem Weg zu gehen, wurden Verbindungen synthetisiert, bei deren Salzbildung das Stickstoffatom selbst nicht berührt wird. Von F. Kraft[13]) wurden bereits das p-Tolyl-hydrazin und von J. Meisenheimer[14]) aus der oben angestellten Überlegung heraus die N-Phenyl-N-p-tolyl-anthranilsäure und die N-Phenyl-N-

[12]) B. 57, 1745 (1924).
[13]) B. 23, 2782 (1890).
[14]) B. 57, 1745 (1924).

α-naphthyl-anthranilsäure untersucht, jedoch ohne Erfolg.

Trotzdem wurde in vorliegender Arbeit ein ähnlicher Versuch nocheinmal unternommen, und zwar diesmal mit der N-Methyl-N-benzyloxy-sulfanilsäure. Das d-α-Phenyl-äthylaminsalz dieser Säure kristallisiert sehr gut, eine Spaltung war aber auch in diesem Fall nicht zu erzielen.

Die neuen negativen Ergebnisse befestigen den früher gezogenen Schluß, daß Verbindungen des dreiwertigen gesättigten Stickstoffs entweder in der Ebene angeordnet sind oder wahrscheinlicher[15]), „daß die ebene Anordnung, auf die aus der Nichtspaltbarkeit geschlossen ist, nur eine Mittellage darstellt, um welche die Atome im Ammoniak und den Aminen ständig hin- und herschwingen. Die beiden stumpfen Tetraeder, die das Amin Nabc bei nicht ebener Lagerung zu bilden vermag und die zueinander im Verhältnis von Bild und Spiegelbild stehen, gehen dann unablässig ineinander über, es erfolgt also fortgesetzte Racemisation und eine Spaltung ist nicht durchführbar".

A

Methyl-äthyl-hydroxylamin.

Die Oxydation des Methyl-äthylamins[16]) zum Hydroxylamin gelingt bereits mit Wasserstoffsuperoxyd und zwar am besten, wenn man das Amin, in der berechneten Menge 6%igen Wasserstoffsuperoxyds gelöst, 14 Tage lang bei Zimmertemperatur sich selbst überläßt. Das Hydroxylamin ist eine im Vakuum unzersetzt siedende, farblose Flüssigkeit von schwach basischem Geruch, die durch ein gut kristallisiertes Pikrat charakterisiert werden konnte.

Von den Salzen mit optisch aktiven Säuren zeichnet sich das der α,α'-Bromcamphersulfonsäure durch ein gutes Kristallisationsvermögen aus. Schon nach einmaligem Umkristallisieren aus Essigester wurde ein Schmelzpunkt von 97—100° erreicht, der

[15]) J. Meisenheimer, B. **57**, 1745 (1924).
[16]) J. Meisenheimer und H. Bernhard, A. **428**, 254 (1922).

auch nach sechsmaligem Umkristallisieren keine Änderung mehr zeigte. Die Drehung blieb dabei konstant.

Schlecht kristallisiert das α, π-Bromcamphersulfonat und kann nur bei Gegenwart von Wasser in fester Form erhalten werden, da die Verbindung Kristallwasser enthält. Wasserfreie Lösungsmittel kommen daher beim Umkristallisieren nicht in Frage, und in Wasser ist die Löslichkeit sehr groß. Aus diesem Grunde wurde die Verbindung nicht näher untersucht.

Eine Spaltung ist nicht erzielt worden.

B

Methyl-benzyl-hydroxylamin.

Bei der Darstellung des Methyl-benzyl-amins nach einem Verfahren von J. Meisenheimer und E. Kiderlen[17]) konnte festgestellt werden, daß es vorteilhafter ist, nicht die freie p-Nitrosoverbindung des Methyl-benzyl-anilins, sondern das entsprechende salzsaure Salz zu isolieren, das bei guter Kühlung leicht zum Kristallisieren gebracht werden kann.

Methyl-benzyl-amin gibt mit einer ätherischen Pikrinsäurelösung ein gut kristallisiertes Salz, das sich aus Äther umkristallisieren läßt.

Ebenso wie beim Methyl-äthylamin ist die Oxydation mittels Wasserstoffsuperoxyd erzielt worden. Die beste Ausbeute an Hydroxylamin, nämlich 40% der Theorie, erhält man, wenn man das Amin mit der $1^1/_2$fachen berechneten Menge 6%igen Wasserstoffsuperoxyds 10 Stunden kräftig schüttelt, über Nacht sich selbst überläßt, am andern Tag nochmals 10 Stunden schüttelt und schließlich wieder 14 Stunden stehen läßt. Durch Trocknen der ätherischen Lösung des Oxydationsgemisches mit überschüssigem Chlorcalcium läßt sich das unveränderte Amin als Doppelverbindung abscheiden. Etwa der vierte Teil des angewandten Amins wird bei der Oxydation in hochsiedende, uneinheitliche Produkte verwandelt, die nicht näher charakterisiert werden konnten. Methyl-benzyl-hydroxylamin geht im Vakuum unzersetzt als farblose Flüssigkeit über, die in Kältemischung

[17]) A. **438**, 258 (1924).

allmählich fest wird, aus niedrig siedendem Petroläther umkristalisiert werden kann und dann einen Schmelzpunkt von 41—42° zeigt. Bei längerem Aufbewahren zersetzt sich die Verbindung und wird klebrig.

Versetzt man Methyl-benzyl-hydroxylamin mit der alkoholischen Lösung einer äquimolekularen Menge Weinsäure, dann kristallisiert nach dem Verdunsten des Lösungsmittels allmählich ein saures Tartrat aus, das nach viermaligem Umkristallisieren aus n-Propylalkohol keine Änderung, weder des Schmelzpunktes noch der Drehung zeigt. Beim Stehen an der Luft zieht die Verbindung rasch Wasser an und wird dadurch feucht und klebrig. Allmählich tritt tiefgreifende Zersetzung ein. Sie roch nach wenigen Monaten, obwohl gut verschlossen aufbewahrt, deutlich nach Benzaldehyd. Dabei war der Schmelzpunkt beinahe um 20° gesunken. Bei einer Wiederholung des Versuchs konnte der frühere Schmelzpunkt von 86—91° nicht mehr ganz erreicht werden, und die geringe Kristallisationsfähigkeit des sauren Tartrats trat noch deutlicher zutage. Die Drehung war beim zweiten Versuch die gleiche wie beim ersten.

Erheblich besser kristallisiert das α,π-Bromcamphersulfonat und zwar mit $^1/_2$ Mol Wasser. Der Schmelzpunkt von 74 bis 79° konnte durch mehrfaches Umkristallisieren aus Wasser nicht in die Höhe getrieben werden, die Drehung blieb konstant. Die Versuche, das Salz in die optisch aktiven Komponenten zu zerlegen, sind also auch hier negativ verlaufen.

C

N-Methyl-N-benzyloxy-sulfanilsäure.

Substituierte Phenyl-hydroxylamine, die bisher nicht erhältlich waren, hat J. Meisenheimer[18]) vor einigen Jahren der Synthese zugänglich gemacht. Die Darstellung beruht auf einer eigenartigen intramolekularen Umlagerung bestimmter Aminoxyde beim Erwärmen mit Alkalien. Erforderlich ist dabei die Anwesenheit einer Allyl- oder auch einer Benzylgruppe. Besagte Reste wandern

[18]) B. 52, 1667 (1919); B. 55, 513 (1922).

bei der Umlagerung unter Lostrennung vom Stickstoff- an das Sauerstoffatom wie folgendes Schema zeigt:

Dieser Weg hat auch im vorliegenden Fall zum Ziel geführt. Zur Herstellung der Methylsulfanilsäure standen zwei Wege offen:

1. Methylierung der Sulfanilsäure,
2. Sulfurierung des Monomethylanilins.

Bei der Methylierung der Sulfanilsäure mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung gelang es nur, eine Dimethylsulfanilsäure in reinem Zustand zu fassen, die wegen eines weiter unten angeführten Konstitutionsbeweises Interesse besitzt.

Versuche, durch Methylierung der Acetylsulfanilsäure mit Dimethylsulfat eine Methyl-acetyl-sulfanilsäure und nach Verseifen der Acetylgruppe die Monomethylsulfanilsäure zu gewinnen, schlugen fehl, da Dimethylsulfat in alkalischer Lösung in keiner Weise auf die Acetylsulfanilsäure einwirkte. In diesem Zusammenhange sei kurz die Darstellung der Acetylsulfanilsäure erwähnt, die bis jetzt nur in Salzen bekannt war, da die freie Säure wegen ihrer leichten Verseifbarkeit in wässriger Lösung nie isoliert werden konnte. Mit einiger Vorsicht läßt sich die freie Säure aus dem Natriumsalz abscheiden und in trockenem Zustand aus völlig wasserfreiem Eisessig sogar in der Siedehitze ohne Verseifung umkristallisieren. Dabei werden schöne, fast farblose Nadeln erhalten, die sich bei starkem Erhitzen zersetzen.

Beim Sulfurieren von Monomethylanilin mit einem großen Überschuß an hochprozentigem Oleum unterhalb 50° erhält man nach R. Gnehm und Th. Scheutz[19]) im wesentlichen zwei Verbindungen: eine schwerer lösliche Säure vom Zersetzungspunkt 285 bis 290° und eine leichter lösliche vom Zersetzungspunkt 243°. Umgekehrt sollen sich die Löslichkeiten der entsprechenden Baryumsalze verhalten. Abgesehen davon, daß wir die Zersetzungspunkte beider Säuren etwas höher fanden, können diese Angaben bestätigt werden. Die schwerer lösliche Säure, welche die oben genannten Autoren als Methylmetanilsäure beschreiben,

[19]) J. pr. **63**, 410 (1901).

läßt sich durch Umkristallisieren aus Wasser leicht rein darstellen (Zersetzungspunkt 290—295°), die Isolierung der leichter löslichen Säure in reiner Form gelingt dagegen nur sehr schwer (s. u.). Letztere Säure ergibt beim Behandeln mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung eine Dimethylverbindung, die in jeder Beziehung mit der schon oben erwähnten Dimethylsulfanilsäure übereinstimmt. Sie ist daher als Methylsulfanilsäure zu bezeichnen.

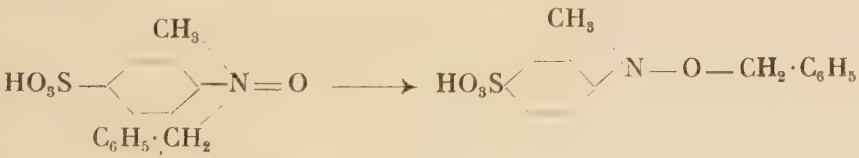
Benzylierungsversuche mit der leichter löslichen Säure vom Zersetzungspunkt 240—245° erweckten bei uns bald den Verdacht, daß das Ausgangsmaterial nicht rein sei. Es entstanden nämlich stets zwei tertiäre Benzylierungsprodukte nebeneinander, die sich eigentlich nur durch die Stellung der Gruppen im Benzolkern unterscheiden konnten. Auch war es uns schon gelegentlich beim Sulfurieren von Monomethylanilin gelungen, große Kristallplatten in geringer Menge auszulesen, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser einen Zersetzungspunkt von 248—250° zeigten, und wir vermuteten, daß dies die reine N-Methyl-sulfanilsäure sei. Eine weitere Reinigung der bei der Sulfurierung hauptsächlich anfallenden Säure vom Zersetzungspunkt 240—245° durch wiederholtes Umkristallisieren aus Wasser wollte jedoch nicht gelingen. Dagegen hatte fraktioniertes Auskristallisierenlassen ihres Baryumsalzes Erfolg, wobei dann durch Zerlegen der ersten Fraktion des Salzes mit der nötigen Menge Schwefelsäure meistens reine Methylsulfanilsäure vom Zersetzungspunkt 250° gewonnen werden konnte. Die mittleren Fraktionen des Baryumsalzes ergaben eine unreine Säure vom Zersetzungspunkt 240—245°, die erneut ins Baryumsalz übergeführt wurde, während die letzten Fraktionen des Baryumsalzes fast reine Methylmetanilsäure vom Zersetzungspunkt 290° lieferten. Letztere Säure stellte also die Verunreinigung dar, die den Zersetzungspunkt der Methylsulfanilsäure von 250 auf 240—245° herabdrückte.

Reine Methylsulfanilsäure vom Zersetzungspunkt 250° kristallisiert in schönen Kristallplatten mit ein Mol Wasser, das beim Stehen an der Luft leicht abgegeben wird, so daß die großen Kristalle bald blind werden.

Die Benzylierung der Methylsulfanilsäure vom Zersetzungspunkt 250° erfolgt in glatter Reaktion, analog der der Methylmetanilsäure nach R. Gnehm und Th. Scheutz[20]), mit etwa 90% Ausbeute an reiner Methyl-benzyl-sulfanilsäure. Die isomere Verbindung, die bei der Benzylierung der unreinen Säure sich gebildet hatte, entstand nun nicht mehr; es war einfach Methyl-benzyl-metanilsäure.

Als Oxydationsmittel zur Umwandlung der tertiären Aminogruppe in das Aminoxyd hat sich Benzoepersäure, die auf dem üblichen Weg in fester Form mit einem Gehalt von zirka 75% aktivem Sauerstoff hergestellt wurde, vortrefflich bewährt. Eine gesättigte Lösung der Methyl-benzyl-sulfanilsäure in 60%iger Essigsäure läßt sich mit überschüssiger Benzoepersäure fast quantitativ zum Aminoxyd oxydieren, das vollkommen rein und farblos auskristallisiert.

Nach zahlreichen Versuchen mit wechselndem Erfolg ist das Problem der Umlagerung des Aminoxyds in das Hydroxylamin:



I II

durch halbstündiges Erhitzen des N-Methyl-N-benzyl-N-(p-sulfo-phenyl)-aminoxyds in 4-n·Natronlauge auf 100° in befriedigender Weise gelöst worden, wobei das Natriumsalz der entstandenen N-Methyl-N-benzyloxy-sulfanilsäure schon in der Hitze ausfällt. Bei der Umlagerung tritt deutlicher Geruch nach Benzaldehyd auf. Erwärmt man das umgelagerte Natriumsalz mit verdünnter Salzsäure, dann wird der Geruch nach Benzaldehyd noch stärker, ein Verhalten, das man nur nach Formel II erklären kann, da das Natriumsalz des Aminoxyds bei der gleichen Behandlung keinen Geruch nach Benzaldehyd zeigt. Eine Lösung des umgelagerten Natriumsalzes in Wasser bleibt beim Ansäuern mit Salzsäure klar, während beim Natriumsalz des Aminoxyds mit Salzsäure aus einer wässrigen Lösung das schwer lösliche Aminoxyd ausgefällt werden kann. Diese Tat-

[20]) S. Anm. 19.

sachen zwingen zu der Annahme, daß beim Erhitzen des Aminoxyds mit Natronlauge eine Reaktion eingetreten ist, welche die Benzylgruppe zum Sauerstoff verschoben hat.

Das umgelagerte Rohprodukt (Natriumsalz) läßt sich sehr gut durch Umkristallisieren aus Alkohol reinigen. Dabei werden vollkommen farblose, feine Blättchen erhalten. Zur Sicherstellung der prozentualen Zusammensetzung sind außer dem Natriumsalz noch das Baryum- und das Silbersalz hergestellt und analysiert worden.

Alle Versuche, mit den Alkaloiden wie Chinin, Brucin, Strychnin oder Coniin ein kristallisierendes Salz zu bekommen, schlugen fehl. Dagegen entdeckten wir im α-Phenyl-äthylamin eine Base, die ein gut kristallisierendes Salz mit unserer Säure lieferte.

Da J. M. Lovén[21]), der zuerst das α-Phenyl-äthylamin in seine optisch aktiven Komponenten zerlegt hat, außer dem Drehwert der am Schluß erhaltenen Basen keine Angaben über Schmelzpunkte und Drehwerte der Salze macht, sei dies aus unseren Versuchen kurz wiedergegeben.

Das reine l-Malat des d-Amins schmilzt zwischen 183 und 185° und besitzt in Wasser ein Drehung von $[M]_D = -2{,}5°$. Die aus dem Salz gewonnene Base zeigt im 2 dm-Rohr eine Drehung von $\alpha_D = +76{,}69°$.

Das saure d-Tartrat des l-Amins hat einen Schmelzpunkt von 197—199°; $[M]_D$ in wässriger Lösung $= +38{,}76°$. Die freie Base dreht im 2 dm-Rohr die Ebene des polarisierten Lichts 76,74° nach links.

Das d-α-Phenyl-äthylammoniumsalz der N-Methyl-N-benzyloxy-sulfanilsäure kristallisiert beim Hinzufügen des Amins zur Lösung der Säure in Wasser rasch in schönen Nadeln aus, aber alle Mühe, durch Umkristallisieren aus Wasser, Alkohol oder Essigester eine Spaltung zu erzielen, war erfolglos. Das Salz hat einen konstanten Schmelzpunkt und Drehwert. Das daraus gewonnene Natriumsalz zeigt keine Spur von Drehung.

[21]) J. pr. 72, 307 (1905).

Über das Verhalten der Methyl-benzyl-metanilsäure gegen Benzoepersäure.

Da uns in dem Sulfurierungsprodukt des Monomethylanilins erhebliche Mengen der Methyl-metanilsäure, die sich leicht in die Methyl-benzyl-metanilsäure überführen ließ, zur Verfügung standen, haben wir das Verhalten der letztgenannten Säure gegenüber der Einwirkung von Benzoepersäure gelegentlich untersucht, sind aber nicht zu einem endgültigen Ergebnis gekommen: Das Reaktionsprodukt zeigte andere Eigenschaften als die Ausgangssubstanz und die Analysenwerte stimmten auf die um ein Sauerstoffatom reichere Formel $C_{14}H_{15}O_4NS$. Danach mußte eine Oxydation stattgefunden haben.

Gegen diese Annahme spricht aber die Tatsache, daß der Sauerstoffgehalt der Oxydationslösung an aktivem Sauerstoff viel zu wenig abnahm, während bei der Umsetzung die schon oben erwähnte Verbindung in fast quantitativer Ausbeute erhalten wurde. — Eingehendere Versuche haben wir nicht angestellt.

Beschreibung der Versuche.

A

N-Methyl-N-äthyl-hydroxylamin.

Orientierende Versuche, Methyl-äthylamin mit Benzoylperoxyd in Äther nach St. Gambarjan[22]) zu Benzoyl-methyl-äthyl-hydroxylamin zu oxydieren, waren nicht von Erfolg gekrönt; Einwirkung trat zwar schnell ein, aber kristallisierende Produkte waren nicht zu gewinnen.

Auch die Oxydation mit Benzoepersäure scheint nicht glatt zu verlaufen. Die Versuche wurden abgebrochen, weil mittlerweile in Wasserstoffsuperoxyd ein geeignetes Oxydationsmittel aufgefunden wurde.

Das Verhalten gegen Wasserstoffsuperoxyd.

10 g Methyl-äthylamin werden mit der berechneten Menge 6%igen Wasserstoffsuperoxyds versetzt und die Temperatur der sich erwärmenden Lösung anfangs durch Kühlen bei 20—30° gehalten. Nach 14tägigem Stehen bei Zimmertemperatur wird die klare Lösung mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt und im Vakuum stark eingeengt. Man versetzt mit Natronlauge, äthert die abgeschiedene Base aus und unterwirft sie nach dem Trocknen der Lösung mit Natriumsulfat und sorgfältigem Abdestillieren des Äthers in einem Kolonnenapparat einer Vakuumdestillation. Zwischen 36 und 38° gehen bei 12 mm 2 g einer einheitlichen, farblosen Flüssigkeit von schwach aminartigem Geruch über. Ein ganz geringer Rückstand bleibt zurück, aus dem sich bei 100° noch ein paar Tropfen überdestillieren lassen; näher untersucht wurden sie nicht.

---

[22]) B. **58**, 1777 (1925).

Pikrat: 0,2 g der Base werden mit einer ätherischen Lösung von 0,61 g Pikrinsäure versetzt. Sofort scheidet sich ein gelber, fein kristallinischer Niederschlag ab, der in Alkohol spielend leicht, in Äther schwer und in Petroläther noch schwerer löslich ist. Nach dem Lösen in einem Gemisch von Alkohol-Äther und Ausfällen mit Petroläther zeigt das Pikrat einen Schmelzpunkt von 104 bis 107°.

0,0853; 0,1857 g Subst.: 14,0; 30,7 ccm trockn. N (16°, 736 mm; 18°, 727 mm).

$C_9H_{12}O_8N_4$ (304,13). Ber.: N 18,42.
Gef.: N 18,77; 18,55.

α,α'-Bromcamphersulfonat.

1,6 g Methyl-äthyl-hydroxylamin werden mit einer Lösung von 6,63 g α,α'-Bromcamphersulfonsäure in Essigester versetzt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wird das bald fest werdende Produkt abgesaugt und mit Essigester gewaschen. Das beinahe farblose Salz (4,7 g) hat einen Schmelzpunkt von 92—96°. In Wasser ist das Sulfonat leicht löslich, schwerer in Essigester und kann aus letzterem Lösungsmittel sehr schön umkristallisiert werden.

I. 4,7 g Sulfonat wurden in der zwei- bis dreifachen Gewichtsmenge siedenden Essigesters gelöst. Die erhaltenen Lösungen waren immer, auch nach sechsmaligem Umkristallisieren, ganz schwach hellgelb gefärbt. Sobald sich aber daraus die ebenso gefärbten Kristalle abgeschieden hatten, hinterblieb eine farblose Mutterlauge. Beim raschen Erkalten der Lösung entstanden feine Kriställchen, durch sehr allmähliches Abkühlen in einem größeren Behälter mit Wasser von 50° konnten jedoch schöne, große, platte, ganz schwach hellgelb gefärbte Kristalle (4 g) vom Schmelzpunkt 97—101° gezüchtet werden.

II. Diese 4 g wurden in gleicher Weise aus Essigester umkristallisiert: Erhalten 3,2 g vom Schmelzpunkt 96—101°.

Bestimmung der Molekularrotation:

0,1943 g, in Wasser gelöst und im Meßkölbchen auf 10 ccm Lösung verdünnt, ergaben im 2 dm-Rohr bei Natriumlicht eine

Drehung $\alpha_D = +3{,}16°$, also $[M]_D = +314°$. Die Drehung war nach eintägigem Stehen unverändert.

III. 3 g Sulfonat aus Essigester umgelöst; erhalten: 2,7 g vom Schmelzpunkt 96,5—100,5°.
0,1975 g wie oben ergaben eine Drehung $\alpha_D = +3{,}22°$, $[M]_D = +315°$.

IV. 2,5 g Salz, nochmals aus Essigester umkristallisiert: 2,3 g vom Schmelzpunkt 96,5—100°.
0,1958 g wie oben; $\alpha_D = +3{,}18°$, $[M]_D = +314°$.

V. Aus 2,1 g: 2,0 g vom Schmelzpunkt 96,5—100°, und

VI. die 2 g zum sechsten Male aus Essigester umgelöst, 1,8 g vom Schmelzpunkt 96,5—100°.
0,1906 g in Wasser ergaben: $\alpha_D = +3{,}10°$, $[M]_D = +314°$.

0,1279, 0,1176 g Sbst.: 0,1896, 0,1747 g CO_2, 0,0764, 0,0685 g H_2O.
0,1317 g Sbst.: 4,35 ccm trockn. N (19°, 738 mm).

$C_{13}H_{24}O_5NBrS$ (386,19). Ber.: C 40,38 H 6,26 N 3,63.
Gef.: C 40,43 H 6,68 N 3,75.
C 40,51 H 6,52.

α,π-Bromcamphersulfonat des Methyl-äthyl-hydroxylamins.

0,3 g Methyl-äthyl-hydroxylamin ergaben, mit einer Lösung von 1,25 g α,π-Bromcampher**sulfonsäure** in Essigester versetzt, nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ein Öl, das im Schwefelsäureexsiccator nach einem Jahr noch keine merkliche Veränderung zeigte. Als es aber zufällig längere Zeit der Luft ausgesetzt wurde, begannen sich Kristalle zu bilden, die im Exsiccator wieder zerflossen. Offenbar nahm das Salz an der Luft Kristallwasser auf und gab es leicht im Exsiccator wieder ab. Der Schmelzpunkt des Rohprodukts lag bei 42—45°. In Wasser und verdünntem Alkohol ist die Substanz spielend leicht, in Essigester und Äthylnitrat erheblich schwerer löslich, kristallisierte aber aus den beiden zuletzt genannten Lösungsmitteln nur sehr mangelhaft aus. Das Rohprodukt wurde deshalb zwischen gehärtetem Filtrierpapier unter großem Druck abgepreßt und so das noch anhaftende Öl aufgesaugt. Die zurückbleibende Substanz, nämlich 1 g vom

Schmelzpunkt 45—50°, wurde dreimal mit 2—3 ccm Äthylnitrat in einer Reibschale verrieben, wobei jedesmal die gelb gefärbte Lösung abgegossen wurde, der ungelöste Teil auf die Nutsche gebracht und mit Äthylnitrat nachgewaschen. Erhalten wurden 0,5 g vom Schmelzpunkt 45—50°. Die 0,5 g, die in Lösung gegangen waren, blieben nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ölig. Das feste Produkt wurde in $^1/_2$ ccm Wasser gelöst und kristallisierte nach teilweisem Verdunsten des Wassers wieder aus. Nach starkem Abpressen war es beinahe farblos, zeigte aber einen Schmelzpunkt von nur noch 43—46°. Ein Ansteigen des Schmelzpunktes war also nicht zu erreichen.

B

Methyl-benzyl-hydroxylamin.

Das erforderliche Methyl-benzylamin wurde nach den Angaben von J. Meisenheimer und E. Kiderlen[23]) aus Monomethylanilin hergestellt. Von der zitierten Vorschrift wurde insofern abgewichen, als nicht, wie dort, das freie p-Nitroso-methyl-benzylanilin, sondern dessen gut kristallisierendes salzsaures Salz isoliert wurde:

20 g Methyl-benzylanilin wurden mit 23,5 ccm (2,3 Mol) konzentrierter Salzsäure versetzt und unter starker Kühlung eine wässrige, gesättigte Lösung von 1,1 Mol Natriumnitrit tropfenweise zugegeben. Nach zweistündigem Stehen in Kältemischung wird die überstehende Flüssigkeit abgegossen. Meistens erstarrt das am Boden sitzende, dunkel gefärbte Öl von selbst, ganz sicher aber beim Kratzen mit einem Glasstab. Der feste Körper wird auf der Nutsche stark abgepreßt und mit einer Mischung aus gleichen Teilen Alkohol und Äther gewaschen. Sodann wird das Salz mit dem gleichen Gemisch in einer Reibschale nochmals verrieben, auf der Nutsche gut abgepreßt und mit Äther ausgewaschen. Ausbeute 90% der Theorie.

Pikrat des Methyl-benzylamins: Methyl-benzylamin (0,5 g) gibt mit einer Lösung von Pikrinsäure (0,94 g) in Äther sofort einen

[23]) A. **438**, 258 (1924).

gelben Niederschlag, der nach dem Umkristallisieren aus Äther den Schmelzpunkt 113—116° zeigt.

0,1906, 0,1486 g Subst.: 26,7, 21,0 ccm trockn. N (18°, 738 mm, 19°, 738 mm).

$C_{14}H_{14}O_7N_4$ (350,14). Ber.: N 16,00.
Gef.: N 15,96, 16,04.

Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd.

5 g Methyl-benzylamin (größere Mengen anzuwenden empfiehlt sich nicht, wie ein Versuch mit 35 g zeigte) werden mit der $1^1/_2$-fachen berechneten Menge 6%igen Wasserstoffsuperoxyds (35 g) 10 Stunden kräftig geschüttelt, über Nacht sich selbst überlassen, am andern Tag nochmals 10 Stunden geschüttelt und wieder 14 Stunden sich selbst überlassen. 24stündiges Schütteln ohne Unterbrechung ist weniger vorteilhaft. Das Reaktionsprodukt hat sich dann als schwach gelb gefärbtes Öl am Boden des Gefäßes angesammelt, während ursprünglich das in Wasser so gut wie unlösliche Amin die obere Schicht bildet. Das Gemisch wird wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, die Lösung mit viel Chlorcalcium getrocknet, der Äther abdestilliert und der gelb gefärbte Rückstand im Vakuum (12 mm) destilliert. Dabei werden folgende zwei Faktoren erhalten:

1. 2,3 g zwischen 110 und 130°,
2. 0,8 g zwischen 130 und 160°.

Im Destillationskolben bleibt meistens ein Rückstand von 1—2 g. Der größte Teil der ersten Fraktion geht zwischen 110 und 120° über, während von 120° ab das Thermometer andauernd ohne Haltepunkt steigt.

Von zahlreichen Versuchen mit wechselnder Konzentration und Menge des Oxydationsmittels und verschiedener Reaktionsdauer lieferte die beschriebene Methode die beste Ausbeute. Es bleibt dabei stets ein Teil des Amins (10—15%) unverändert, doch bildet dieses mit Chlorcalcium eine Anlagerungsverbindung und wird so beim Trocknen der ätherischen Lösung vollkommen entfernt. Die Doppelverbindung wird beim Kochen mit Wasser zerlegt, das Amin geht mit Wasserdampf über und kann erneut der Oxydation unterzogen werden.

Die wässrige Lösung des ausgeätherten Oxydationsgemisches wird zur Zerstörung von überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd mit Platinmohr versetzt und die saure Lösung (die Säure war in geringen Mengen im Wasserstoffsuperoxyd enthalten) im Vakuum bei 50—60° eingedampft. Der schwach alkalisch gemachte Rückstand wird ausgeäthert und die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers gibt das zurückbleibende, schwach gelb gefärbte Öl mit ätherischer Pikrinsäurelösung einen Niederschlag, der sich als das Pikrat des Methyl-benzylamins erweist (Schmelzpunkt des Rohprodukts 106—113°).

Die erste Fraktion wird mit etwa der gleichen Gewichtsmenge niedrig siedenden Petroläthers versetzt und stark gekühlt; das Methyl-benzyl-hydroxylamin scheidet sich in farblosen Kristallen ab und schmilzt nach raschem Absaugen in der Kälte und Nachwaschen mit Petroläther bei 41—42°. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Methyl-benzyl-hydroxylamin in Petroläther spielend leicht, bei —20° aber schwer löslich; bei raschem Abkühlen ohne Impfkristall kommt es meist ölig heraus. Ein Steigen des Schmelzpunktes konnte bei nochmaligem Umkristallisieren nicht beobachtet werden.

0,1189 g Subst.: 0,3058 g CO_2, 0,0874 g H_2O.
0,1110 g Subst.: 10,1 ccm trockn. N (17°, 738 mm).
$C_8H_{11}ON$ (137,1). Ber.: C 70,02 H 8,09 N 10,22.
Gef.: C 70,14 H 8,22 N 10,40.

Die Nebenprodukte bei der Oxydation des Methyl-benzylamins.

Die zwischen 130 und 160° übergehenden Anteile wurden aus einer Reihe von Versuchen gesammelt und durch nochmalige Destillation in drei Fraktionen zerlegt:

1. 120—130°, 2,5 g,
2. 130—140°, 2,1 g,
3. 140—152°, 5,1 g.

Von diesen Fraktionen, deren Siedetemperatur dauernd anstieg, wurde die dritte herausgegriffen und etwas näher untersucht, da sie den Hauptteil bei der Destillation bildete. Sie erwies sich als durch Salzsäure zerlegbar:

3 g der Fraktion wurden in der Kälte mit so viel verdünnter Salzsäure wiederholt geschüttelt, bis das Öl nach einigen Tagen vollkommen in Lösung gegangen war. Dabei trat Geruch nach Benzaldehyd auf. Die salzsaure Lösung wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung mi Bisulfit versetzt und vom Niederschlag (0,7 g) abfiltriert. Beim Ansäuern desselben machte sich deutlicher Geruch nach Benzaldehyd bemerkbar. Zu einer weiteren Aufklärung reichte das Material nicht aus.

Salze des Methyl-benzyl-hydroxylamins mit optisch aktiven Säuren.

α,α'-Bromcamphersulfonat:

Methyl-benzyl-hydroxylamin wurde mit einer Lösung der berechneten Menge α,α'-Bromcamphersulfonsäure in Essigester versetzt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels blieb ein schwach gelb gefärbtes Öl zurück, das bis jetzt noch nicht erstarrt ist.

Saures Tartrat:

5,7 g Methyl-benzyl-hydroxylamin werden mit 6,27 g (1 Mol) d-Weinsäure in alkoholischer Lösung versetzt; nach dem Verdunsten des Alkohols kristallisiert der Rückstand allmählich. Nach gutem Abpressen und Nachwaschen mit Essigester verbleiben 10,9 g saures Tartrat, das in Wasser und Alkohol so spielend leicht löslich ist, daß es aus diesen Solventien nicht umkristallisiert werden kann. In Essigester ist das Salz sehr schwer löslich, wird aber beim Sieden des Lösungsmittels klebrig und schließlich flüssig, wobei jedenfalls teilweise Zersetzung stattfindet, denn der flüssige Teil war nunmehr noch schwerer löslich und konnte auch nicht mehr zum Kristallisieren gebracht werden. Beim Erkalten der Lösung bildeten sich allmählich am Boden des Gefäßes ganz kleine Drusen, die auf der Unterfläche ölig blieben. Der Schmelzpunkt lag zwischen 86 und 91 °.

Das einzig brauchbare Lösungsmittel ist n-Propylalkohol. In der Wärme ist das saure d-Tartrat darin sehr leicht löslich, kristallisiert aber aus konzentrierten Lösungen nach dem Erkalten in 2—3 Tagen in feinen, farblosen Kristallen wieder aus.

I. 10,9 g wurden aus etwa der gleichen Gewichtsmenge n-Propylalkohol umkristallisiert und 7,8 g vom Schmelzpunkt 86—91 ° erhalten.

0,1432 g Subst., in Wasser zu 10 ccm gelöst, ergaben bei einer Rohrlänge von 2 dm im Natriumlicht einen Drehwert $\alpha_D = +0{,}47°$, $[M]_D = +47°$.

0,1470 g Subst., in 5,12 ccm (1 Mol) 1/10-n · Salzsäure gelöst und auf 10 ccm mit Wasser verdünnt, verursachten unter gleichen Bedingungen eine Drehung: $\alpha_D = +0{,}24°$, $[M]_D = +23°$.

II. 7,4 g nochmals aus n-Propylalkohol: 5,5 g vom Schmelpunkt 86—91 °; $[M]_D = +46°$.

III. 5,3 g lieferten erneut umgelöst 3,3 g vom Schmelzpunkt 87 bis 91,5 °; $[M]_D = +45°$.

IV. Aus 3,1 g: 1,4 g vom Schmelzpunkt 87—91 °; $[M]_D = +46°$

Das viermal aus n-Propylalkohol umkristallisierte Salz wurde mit wässriger Sodalösung zerlegt und die in Freiheit gesetzte Base mit Äther ausgeschüttelt. Die Base, nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers ein schwach gelb gefärbtes Öl, zeigte in 10 ccm Alkohol keine Spur einer Drehung. Nach Abdampfen des Alkohols im Vakuum wurde der Rückstand nach Zugabe eines Impfkristalles fest; die Lösung in verdünnter Salzsäure war ebenfalls völlig inaktiv.

Aus den propylalkoholischen Mutterlaugen des sauren Tartrats kristallisierte nach teilweisem Verdunsten des Lösungsmittels beim wochenlangen Stehen an der Luft ein Produkt in gut ausgebildeten Kristallen vom Schmelzpunkt 48—50 ° aus.

0,1482 g wie oben: $\alpha_D = +0{,}45°$, $[M]_D = +43{,}5°$.

Um was es sich hierbei handelte, wurde nicht ganz sicher aufgeklärt; wahrscheinlich lag ein Hydrat vor. Jedenfalls konnte bei einer Wiederholung der Versuche festgestellt werden, daß das saureTartrat ziemlich stark hygroskopisch ist und beim Stehen an der Luft klebrig wird, was den Schmelzunkt sehr beeinflußt. So begann bei dem neuen Versuch das Rohprodukt schon bei 65 ° zu sintern und war bei 80 ° geschmolzen. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus n-Propylalkohol lag der Schmelzpunkt schließ-

lich bei 80—85°, ein Schmelzpunkt von 85—91°, wie früher, konnte nicht mehr erreicht werden. Auf die Drehung hatte die den Schmelzpunkt drückende Verunreinigung keinerlei Einfluß:

0,1386 g Subst. vom Schmelzpunkt 80—85°, in Wasser gelöst und auf 10 ccm verdünnt, ergaben im 2 dm-Rohr eine Drehung $\alpha D = +0{,}43°$, also $[M]_D = +45°$.

Die Bedingungen für die Bildung der bei 48—50° schmelzenden Kristalle konnten nicht mehr aufgefunden werden.

0,1157 g Subst.: 0,2122 g CO_2, 0,0630 g H_2O.
0,1123 g Subst.: 5,05 ccm trockn. N (20,5°, 731 mm).
$C_{12}H_{17}O_7N$ (287,15). Ber.: C 50,15 H 5,97 N 4,88.
Gef.: C 50,02 H 6,09 N 5,03.

α, π-Bromcamphersulfonat des Methyl-benzyl-hydroxylamins.

2,8 g Methyl-benzyl-hydroxylamin werden mit einer Lösung von 6,3 g α, π-Bromcamphersulfonsäure in Essigester versetzt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels werden 2 ccm Wasser zum zurückbleibenden Öl gegeben, worauf es allmählich fest wird. Durch gutes Absaugen und Nachwaschen mit wenig Wasser werden die schön ausgebildeten Kristalle von noch anhaftendem Öl befreit: 4,7 g vom Schmelzpunkt 73—79°, die beim Umkristallisieren aus wenig Wasser ihren Schmelzpunkt beibehielten.

0,7580 g Subst. verloren um Vakuum bei 64° nach $2^1/_2$ Stunden 0,0153 g an Gewicht.
$C_{17}H_{26}O_5NBrS + ½H_2O$ (457,2). Ber.: H_2O 1,97.
Gef.: H_2O 2,02.

0,2224 g, zu 10 ccm in Wasser gelöst, ergaben eine Drehung $\alpha_D = +2{,}72°$, $[M]_D = +274°$, während für α, π-Bromcamphersulfonsäure mit inaktivem Kation der Wert für $[M]_D = +273°$ ist.

0,1386 g Subst.: 4,1 ccm trockn. N (24°, 734 mm).
$C_{17}H_{26}O_5NBrS$ (448,2). Ber.: N 3,13.
Gef.: N 3,28.

C

N-Methyl-N-benzyloxy-sulfanilsäure.

Methylierung der Sulfanilsäure:

Eine gesättigte wässrige Lösung von 50 g sulfanilsaurem Natrium wird mit je 1,1 Mol Dimethylsulfat und 2-n · Natronlauge geschüttelt, wobei bald unter Erwärmen der Lösung eine Reaktion einsetzt. Nach dem Erkalten und einigem Stehen beginnen sich feine, flimmernde Kristalle abzuscheiden, die bei Kühlung in einer Kältemischung sich noch stark vermehren. Man erhält nach dem Absaugen und Waschen mit wenig Wasser 17 g fast farbloses dimethylsulfanilsaures Natrium, das lufttrocken 4 Mol Kristallwasser enthält. Das aus wenig Wasser umkristallisierte Salz ergab in lufttrockenem Zustand folgende Analysenwerte:

0,7250, 0,8210 g Subst. verloren im Vakuum bei 100° 0,1760, 0,1994 g an Gewicht.

0,3522 g Subst.: 0,0816 g Na_2SO_4.

$C_8H_{10}O_3NSNa + 4\,H_2O$ (295,2). Ber.: H_2O 24,41 Na 7,79.
Gef.: H_2O 24,28 Na 7,50.
H_2O 24,29.

Beim Stehen an der Luft nimmt das entwässerte Salz leicht die 4 Mol Kristallwasser wieder vollständig auf.

Baryumsalz:

Versetzt man eine Lösung des Natriumsalzes in Wasser mit Baryumchlorid, so kristallisiert das schwerer lösliche Baryumsalz in Nadeln aus, das nach dem Umlösen aus Wasser zwischen gehärtetem Filtrierpapier unter hohem Druck abgepreßt und in diesem Zustand sofort analysiert wurde, um eine Verwitterung zu vermeiden.

1,4050 g Subst. verloren im Vakuum bei 100° 0,1310 g an Gewicht.

$C_{16}H_{20}O_6N_2S_2Ba + 3\,H_2O$ (591,7). Ber.: H_2O 9,13.
Gef.: H_2O 9,32.

0,3108, 0,3265 g getrocknete Subst.: 0,1343, 0,1410 g $BaSO_4$

$C_{16}H_{20}O_6N_2S_2Ba$ (537,7). Ber.: Ba 25,55.
Gef.: Ba 25,43.
Ba 25,52.

Dimethylsulfanilsäure.

Die Dimethylsulfanilsäure stellt man am besten durch Zerlegen des Baryumsalzes mit der nötigen Menge Schwefelsäure dar. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser haben die schönen, farblosen Kristalle einen Zersetzungspunkt von 263°. In organischen Lösungsmitteln sind sie unlöslich, in Wasser erheblich leichter löslich als die Sulfanilsäure.

0,9718 g lufttrockene Subst. verloren im Vakuum bei 100° 0,0810 g an Gewicht.

$C_8H_{11}O_3NS + 1\,H_2O$ (219,2). Ber.: H_2O 8,21.
Gef.: H_2O 8,33.

0,1660 g getrocknete Subst.: 10,35 ccm trockn. N (19,5°, 737 mm).

$C_8H_{11}O_3NS$ (201,2). Ber.: N 6,96.
Gef.: N 7,06.

Acetylsulfanilsäure.

30 g wasserfreies sulfanilsaures Natrium werden mit 2 Mol (31 g) Essigsäureanhydrid 4 Stunden auf 140° erhitzt und dann im Vakuum der Überschuß an Anhydrid und die entstandene Essigsäure abdestilliert. Es hinterbleibt eine kristallisierte, nicht ganz farblose Substanz. Eine gesättigte wässrige Lösung des erhaltenen Produktes gibt in der Kälte mit konzentrierter Salzsäure sofort einen Niederschlag, der die ganze Lösung erstarren macht und nach raschem Absaugen und Trocknen sich aus viel Eisessig umkristallisieren läßt. Durch Kochen mit Wasser und noch leichter mit Salzsäure wird die Acetylsulfanilsäure verseift. Der Zersetzungspunkt liegt bei 244°.

Selbst freie Sulfanilsäure läßt sich mit Essigsäureanhydrid acetylieren, wenn auch viel schwieriger und mit geringerer Ausbeute wie das entsprechende Natriumsalz. Die gebildete Acetylsulfanilsäure kann man leicht nachweisen und isolieren, da die Sulfanilsäure in Eisessig nicht löslich ist. Zur Analyse wurde ein

Teil aus Wasser umkristallisiert. Beim Sieden des Lösungsmittels fiel plötzlich ein schwer löslicher Niederschlag aus, der bei 280° noch keine Veränderung zeigte:

0,1245 g Subst.: 0,1898 g CO_2, 0,0486 g H_2O.

0,1048, 0,1070 g Subst.: 8,2, 8,1 ccm trockn. N (16°, 736 mm, 16°, 734 mm).

$C_6H_7O_3NS$ (173,1). Ber.: C 41,59 H 4,08 N 8,09.
Gef.: C 41,58 H 4,37 N 8,95, 8,64.

Die Acetylverbindung war also zur Sulfanilsäure verseift worden.

Ein anderer Teil wurde aus Eisessig umkristallisiert. Dabei trat keine merkliche Verseifung ein; die erhaltenen, feinen, farblosen Kristalle zersetzten sich bei 244°.

0,6675 g lufttrockene Subst. verloren im Vakuum bei 100° 0,0934 g an Gewicht.

0,1198 g lufttrockene Subst.: 6,2 ccm trockn. N (24°, 731 mm).

$C_8H_9O_4NS + 2\,H_2O$ (251,1). Ber.: H_2O 14,34 N 5,58.
Gef.: H_2O 13,99 N 5,72.

0,1129 g getrocknete Subst.: 0,1834 g CO_2, 0,0482 g H_2O.

$C_8H_9O_4NS$ (215,1). Ber.: C 44,82, H 4,22.
Gef.: 44,30 H 4,77.

Mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung ließ sich das Natriumsalz der Acetylsulfanilsäure nicht methylieren. Bei allen Versuchen wurde das Ausgangsmaterial wieder zurückgewonnen.

Sulfurierung des Monomethylanilins.

Zu 300 g stark gekühltem Oleum von 20% Anhydridgehalt läßt man 150 g Monomethylanilin unter kräftigem Schütteln zutropfen, so daß dabei die Temperatur nicht über 20° steigt. Hierauf werden unter der gleichen Vorsicht 300 g 80%iges Oleum zugegeben, die gelbrote, zähflüssige Lösung bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen, bis eine Probe in alkalischem Wasser sich nach etwa 2—3 Tagen leicht auflöst, und zuletzt das Ganze in dünnem Strahl in Eis gegossen. Nach dem Entfernen der überschüssigen Schwefelsäure mit Baryt wird die vom Baryumsulfat abfiltrierte Lösung der Bayrumsalze eingeengt und mit der eben ausreichenden Menge Schwefelsäure das Baryum ausgefällt. Beim Erkalten des auf etwa 600 ccm eingeengten Filtrats kristallisiert ein erheblicher Teil

(80 g) aus, der hauptsächlich aus der schwerer löslichen, nadelförmigen Methyl-metanilsäure besteht, in geringer Menge aber auch die großen Kristallplatten der leichter löslichen Methylsulfanilsäure enthält, die nach Möglichkeit ausgelesen werden. Nach weiterem Einengen wurden noch folgende Kristallisationen erhalten:

II. Kristallisation 57 g zum größten Teil unreine Methyl-
III. „ 17 g sulfanilsäure
IV. „ 16 g
V. „ 37 g

Die erhaltenen Fraktionen wurden jede für sich weiter aus Wasser umkristallisiert. Trotz wiederholter Versuche ist auf diesem Weg eine Reinigung der mittleren Fraktionen nicht erzielt worden.

I. Kristallisation.

80 g
1) 38 g Zersp. 294—298° (reine Methylmetanilsäuue);
2) 18 g „ 250°; nochm. umkrist.: 7,7 g Zersp. 290°;
3) 8,6 g „ 230—238° } weiter umkristallisiert:
4) 6,7 g „ 230—238° } 7,7 g Zersp. 238—240°.

II. Kristallisation.

57 g
1) 33 g Zersp. 242—246° a) 15 g Zersp. 243°
α) 1,5 g Zersp. 290°
β) 1,5 g Zersp. 250°
(ausgelesene Kristalle).
2) 10 g „ 238—240°.

III. und IV. Kristallisation.

33 g Zersp. 230—238°. : 20 g Zersp. 238—240°.

V. Kristallisation.

37 g, erhalten 20 g (sehr unrein).

Reinigung über das Baryumsalz.

Es wurde nun versucht, die verschiedene Löslichkeit der Baryumsalze zu verwerten, um dadurch eine Reinigung zu erzielen.

Wie schon im theoretischen Teil erwähnt, verhalten sich die Löslichkeiten der Baryumsalze umgekehrt wie die der Säuren. Die ersten Kristallisationen bestanden nun aus dem Salz der „Sulfanilsäure", während in den Mutterlaugen sich das der „Metanilsäure" anreicherte. Die wässrigen Lösungen der Säuren wurden mit Baryt neutralisiert, ein Überschuß mit Kohlensäure in der Siedehitze ausgefällt und die heiß filtrierten Lösungen eingeengt. Im vorliegenden Fall wurden 47 g vom Zersp. 243—245 °, also teilweise gereinigte Säure, und 80 g vom Zersp. 238—240 °, ein unreines Produkt, getrennt in die Baryumsalze übergeführt und aus diesen in üblicher Weise mit Schwefelsäure die freien Säuren wieder gewonnen.

Säuren	Baryumsalze	Säuren
	I. 54 g	1. 15,5 g Zersp. 249—250 °
		2. 6,5 g „ 250—251 °
80 g v. Zersp. 238—240 °	II. 15 g	3. 8,6 g „ 240 °
		4. 2,6 g „ 240—242 °.
	III. 16 g	1. 5,2 g „ 242 °
		2. 2,8 g „ 240 °.
	IV. 10,8 g	
	zus. 95,8 g Baryumsalz (Ber.: 108,8 g).	
	I. 17,5 g	1. 4,0 g Zersp. 250 °
		2. 3,8 g „ 243—245 °
	II. 5,0 g	3. 5,5 g „ 240—242 °
		1. 6,2 g „ 250 °
47 g v. Zersp. 243—245 °	III. 12,5 g	2. 3,8 g „ 247 °
		3. 0,9 g „ 243—246 °
	IV. 9,5 g	4. 0,2 g „ 280—290 °
		5. 0,7 g „ 240 °
	V. 14,0 g	
	zus. 58,5 g Baryumsalz (Ber.: 63,5 g).	

Die V. Fraktion des Baryumsalzes wurde zusammen mit der IV. Fraktion vom zuerst angeführten Versuch in die Säuren zerlegt und dabei folgende Kristallisation erhalten:

1. 9,2 g vom Zersp. 290°
2. 1,6 g „ „ 290°
3. 1,0 g „ „ 280—290°
4. 3,0 g „ „ 236—238°.

Der vierte Teil des Rohprodukts ließ sich auf diesem Weg in reine Methylsulfanilsäure vom Zersetzungspunkt 250° umwandeln, während etwa zwei Drittel unverändert zurückgewonnen und erneut ins Baryumsalz übergeführt wurden, da immer noch, wie sich dabei herausstellte, Methylmetanilsäure vorhanden war.

Methylsulfanilsäure kristallisiert in schönen, großen Kristallplatten mit 1 Mol Wasser, das beim Stehen an der Luft leicht abgegeben wird.

0,4764 g Subst. verloren im Vakuum bei 100° 0,0410 g an Gewicht.

$C_7H_9O_3NS + 1\,H_2O$ (207,2). Ber.: H_2O 8,78.
Gef.: H_2O 8,61.

Verhalten der Methylsulfanilsäure gegen Dimethylsulfat.

Eine Lösung von 8 g Methylsulfanilsäure in 40 ccm Wasser wird mit 1,1 Mol Dimethylsulfat und 2,1 Mol 2-n·Natronlauge geschüttelt. Nach Beendigung der Reaktion beginnen sich flimmernde Kristalle abzuscheiden. Das Natriumsalz wurde aus Wasser umkristallisiert.

0,9650 g lufttrockene Subst. verloren im Vakuum bei 100° 0,2352 g an Gewicht.

$C_8H_{10}O_3NSNa + 4H_2O$ (295,2) Ber.: H_2O 24,41.
Gef.: H_2O 24,37.

Das Baryumsalz, erhalten aus einer wässrigen Lösung des Natriumsalzes beim Versetzen mit Baryumchlorid, wurde nach dem Umkristallisieren mit Wasser und sofortigem Abpressen zwischen gehärtetem Filtrierpapier im Vakuum entwässert.

0,5963 g Subst. verloren bei 100° 0,0539 g an Gewicht.

$C_{16}H_{20}O_6N_2S_2Ba + 3H_2O$ (591,7). Ber.: H_2O 9,13.
Gef.: H_2O 9,04.

Die über das Baryumsalz gewonnene freie Säure zersetzt sich bei 161—162°. Das chemische Verhalten der erwähnten Verbindungen stimmt vollkommen mit dem der Dimethylsulfanilsäure

überein, woraus die Konstitution der Säure vom Zersetzungspunkt 250° klar hervorgeht.

Benzylierung der Methyl-sulfanilsäure.

22 g Methylsulfanilsäure werden in der Wärme in 40 ccm Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Baryt (17 g) neuralisiert. Die klare Lösung wird mit 1,2 Mol Benzylchlorid (16,3 g) versetzt und auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt. Im Laufe einer Stunde wird portionsweise eine 10%ige Barytlösung, enthaltend 20,5 g Baryt, zugegeben und dann noch eine weitere Stunde erhitzt. Das Benzylchlorid ist dann beinahe verschwunden; der Überschuß wird mit Wasserdampf abgeblasen, in die heiße Lösung Kohlensäure eingeleitet und dann vom Baryumkarbonat abfiltriert. Nach dem Erkalten kristallisiert das Baryumsalz der Methyl-benzyl-sulfanilsäure in glitzernden Kristallen aus. Erhalten werden etwa 36 g = 90% der Theorie.

0,9871 g lufttrockene Subst. verloren im Vakuum bei 100° 0,0732 g an Gewicht.

0,4018 g Subst.: 0,1254 g $BaSO_4$.

$C_{28}H_{28}O_6N_2S_2Ba + 3\,H_2O$ (743,8). Ber.: H_2O 7,26 Ba 18,47.
Gef.: H_2O 7,41 Ba 18,36.

Methyl-benzyl-sulfanilsäure.

Eine Lösung von 31,6 g Baryumsalz wird in der Siedehitze mit der nötigen Menge Schwefelsäure versetzt und vom Baryumsulfat abfiltriert. Beim Erkalten der Lösung kristallisiert allmählich eine Säure vom Zersetzungspunkt 248—250° aus. Durch Eindampfen der Lösung können noch weitere Kristallisationen, insgesamt 21,2 g (85% der Theorie) erhalten werden. Die Säure läßt sich aus viel Wasser umkristallisieren.

0,5267 g lufttrockene Subst. verloren im Vakuum bei 100° 0,0333 g an Gewicht.

$C_{14}H_{15}O_3NS + 1H_2O$ (295,2). Ber.: H_2O 6,10.
Gef.: H_2O 6,32.

0,1206 g getrocknete Subst.: 0,2676 g CO_2, 0,0634 g H_2O.
0,1161 g getrocknete Subst.: 5,25 ccm trockn. N (16,5°, 745 mm).
$C_{14}H_{15}O_3NS$ (277,2). Ber.: C 60,61 H 5,45 N 5,03.
Gef.: C 60,52 H 5,88 N 5,23.

Natriumsalz der Methyl-benzyl-sulfanilsäure.

Eine Lösung von 1 g Methyl-benzyl-sulfanilsäure in Wasser wird mit Natronlauge versetzt, wobei die ganze Lösung erstarrt. Durch Erwärmen kann das Natriumsalz in Lösung gebracht werden und kristallisiert dann beim Erkalten in farblosen Plättchen aus. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser wurde vom lufttrockenen Salz der Gehalt an Kristallwasser bestimmt.

0,4341 g Subst. verloren im Vakuum bei 100° 0,0663 g an Gewicht.

$C_{14}H_{14}O_3NSNa + 3H_2O$ (353,24). Ber.: H_2O 15,30.
Gef.: H_2O 15,27.

Verhalten der Methyl-benzyl-sulfanilsäure gegen Benzoepersäure.

7,5 g Methyl-benzyl-sulfanilsäure, in der Siedehitze in 100 ccm Eisessig und 70 ccm Wasser (in dieser Mischung ist die Löslichkeit der Säure größer als in Wasser oder Eisessig) gelöst, werden nach dem Erkalten mit 12,5 g etwa 70%iger Benzoepersäure ($2^1/_2$fache berechnete Menge) versetzt. Die Benzoepersäure wird in 20 ccm Eisessig gelöst, wobei sich eine starke Abkühlung des Lösungsmittels bemerkbar macht. Nach etwa 5 Minuten färbte sich die Lösung schwach blau und nach einer halben Stunde beginnen sich schöne, farblose Kristalle abzuscheiden, wobei die Farbe der Lösung nach hellgelb umschlägt. Der Niederschlag wird nach eintägigem Stehen abgesaugt und mit Eisessig und zuletzt mit Wasser tüchtig gewaschen. Es werden 7,5 g farbloser, schöner Kriställchen vom Zersetzungspunkt 218° in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten, die in Eisessig schwer, in Wasser etwas leichter löslich sind. Der Zersetzungspunkt der Säure ist sehr scharf und wird durch Umkristallisieren aus etwa 50%iger Essigsäure, worin die Substanz am leichtesten löslich ist, nicht verändert.

0,4086 g Subst. verloren im Vakuum bei 100° 0,0004 g an Gewicht.

0,1303 g Subst.: 0,2736 g CO_2, 0,0626 g H_2O.

0,1228 g Subst.: 5,3 ccm trockn. N (17°, 739 mm).

$C_{14}H_{15}O_4NS$ (293,2). Ber.: C 57,30 H 5,16 N 4,78.
Gef.: C 57,27 H 5,37 N 4,94.

Umlagerung des N-Methyl-N-benzyl-N-(p-sulfophenyl-)aminoxydes mittels Natronlauge.

5 g Aminoxyd werden in 10 ccm 4-n·Natronlauge gelöst und im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach 15 Minuten beginnt sich die rotgefärbte Lösung stark zu trüben und ein Geruch nach Benzaldehyd macht sich deutlich bemerkbar. Nach 20 Minuten wird das Erhitzen unterbrochen. Beim Erkalten erstarrt die ganze Lösung zu einem Brei winziger Kriställchen, die binnen eines halben Tages merklich grobkristallinischer werden, und sich dann ohne große Schwierigkeit unter Verwendung gehärteter Filter absaugen lassen. Der gelb gefärbte Niederschlag wird erst tüchtig mit 4-n·Natronlauge und dann mit Alkohol gewaschen, wobei 3,5 g Substanz beinahe farblos auf dem Filter verbleiben. Die Mutterlauge wird nochmals 15 Minuten auf 100° erhitzt und beim Erkalten der Lösung eine weitere Kristallisation von 0,6 g erhalten. Aus Alkohol läßt sich das Natriumsalz ausgezeichnet schön umkristallisieren.

14,4 g Natriumsalz, die nach obiger Methode dargestellt wurden, konnten in 400 ccm Alkohol in der Siedehitze bis auf einen geringen, rotgefärbten Rückstand, von welchem abfiltriert wurde, in Lösung gebracht werden. Beim Erkalten kristallisierten 12,4 g Natriumsalz in farblosen, glitzernden Blättchen aus, die in Wasser spielend leicht, in Methylalkohol bedeutend schwerer und in Natronlauge beinahe unlöslich sind. Die Kristallisationsfähigkeit in methylalkoholischer Lösung ist sehr gering.

0,7652 lufttrockene Subst. verloren im Vakuum bei 100° 0,0220 g an Gewicht.

$C_{14}H_{14}O_4NSNa + ½ H_2O$ (324,2). Ber.: H_2O 2,77.
Gef.: H_2O 2,80.

0,3330 g getrocknete Subst.: 0,0730 g Na_2SO_4.
$C_{14}H_{14}O_4NSNa$ (315,2). Ber.: Na 7,30.
Gef.: Na 7,10.

Silbersalz der N-Methyl-N-benzyloxy-sulfanilsäure.

1,5 g Natriumsalz, in Wasser gelöst, werden mit einer Lösung von 0,8 g Silbernitrat versetzt. Das Silbersalz kristallisiert bald aus. Nach dem Absaugen und Nachwaschen mit Wasser bleiben 1,6 g gut ausgebildete, nicht ganz farblose Kristalle zurück, die sehr lichtempfindlich sind und sich bald braun färben. Das Salz kann auch durch wiederholtes Umkristallisieren aus Wasser, worin es in der Wärme leicht löslich ist, nicht in farblosem Zustand erhalten werden.

0,2016 g Subst.: 5,03 ccm 1/10-n·KCNS.
$C_{14}H_{14}O_4NSAg$ (400,07). Ber.: Ag 26,96.
Gef.: Ag 26,91.

Baryumsalz der N-Methyl-N-benzyloxy-sulfanilsäure.

Das Baryumsalz wurde durch vierstündiges Erhitzen des Aminoxyds mit 10%iger Barytlösung auf 100° dargestellt, und war nach dem Umkristallisieren aus Wasser, worin es erheblich schwerer löslich ist als das Natriumsalz, farblos. Die Ausbeuten waren jedoch schlecht; deshalb wurden nach dieser Methode auch nur die zur Analyse nötigen Mengen hergestellt.

0,2830 g lufttrockene Subst. verloren im Vakuum bei 100° 0,0066 g an Gewicht.
$C_{28}H_{28}O_8N_2S_2Ba+1\,H_2O$ (739,78). Ber.: H_2O 2,43.
Gef.: H_2O 2,33.

0,1350 g getrocknete Subst.: 0,0436 g $BaSO_4$.
$C_{28}H_{28}O_8N_2S_2Ba$ (721,78). Ber.: Ba 19,04.
Gef.: Ba 19,00.

Als eine Lösung des Baryumsalzes (0,5 g) in Wasser zwecks Isolierung der zugehörigen freien Säure in der Kälte mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt und die filtrierte Lösung

im Vakuum eingeengt wurde, hinterblieb eine allmählich festwerdende, dunkelbraune Substanz, die in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Äther unlöslich war. Allem Anschein nach hatte schon eine Zersetzung stattgefunden.

Darstellung von Salzen mit optisch aktiven Basen.

Eine wässerige Lösung von Chininchlorhydrat (0,1983 g) wurde mit einer Lösung von 0,2000 g Silbersalz der N-Methyl-N-benzyloxy-sulfanilsäure in Wasser versetzt. Nach Abfiltrieren des Chlorsilbers wurde das Lösungsmittel im Vakuum vollkommen abgetrieben und der Rückstand wiederholt mit absolutem Alkohol und Essigester verrieben. Das nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zurückbleibende Öl kristallisierte nicht.

Coniinchlorhydrat bildete mit dem Natriumsalz der Säure unter milchiger Trübung ein Öl, das sich nach längerem Stehen schwarzbraun färbte.

Beim Zusammengeben wässeriger Lösungen von Strychninchlorhydrat und Natriumsalz der Säure in berechneter Menge entstand ein Öl, das nach völligem Herauslösen des Kochsalzes durch Dekantieren mit Wasser nicht kristallisierte, beim Verreiben mit konzentrierter Kochsalzlösung jedoch bald fest wurde. Jedenfalls bildete sich Strychninchlorhydrat wieder zurück. In Berührung mit Lösungsmitteln fiel das Öl wieder aus. Ebenso verhielt sich das Brucinsalz.

d,l-α-Phenyl-äthylaminsalz der N-Methyl-N-benzyloxy-sulfanilsäure.

Eine wässerige Lösung von 0,4000 g Silbersalz wurde mit 0,1211 g d,l-α-Phenyl-äthylamin in 10 ccm 1/10-n · Salzsäure (1 Mol) versetzt. Nach einigem Stehen kristallisierte eine nadelförmige Verbindung aus, die durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht wurde. Aus der vom Halogensilber abfiltrierten Lösung schieden sich beim Erkalten beinahe farblose, verfilzte Nadeln ab, die einen Schmelzpunkt von 153—155 ° besaßen.

Spaltung des d,l-α-Phenyl-äthylamins.

Eine Lösung von 31,6 g l-Äpfelsäure in 126 ccm Wasser wird mit 28,5 g Amin versetzt, wobei sich die Lösung erwärmt. Nach dem Erkalten beginnt das l-Malat des d-Amins in großen, gelbgefärbten Kristallen sich auszuscheiden; es wurden 28 g vom Schmelzpunkt 178—180° erhalten.

0,5106 g Subst., zu 10 ccm in Wasser gelöst, ergaben eine Drehung $\alpha_D = -0{,}16°$, $[\alpha]_D = -1{,}57°$ und $[M]_D = -4°$.

I. 28 g aus 90 ccm Wasser umkristallisiert: 17,5 g vom Schmelzpunkt 183—184°.

II. 17,5 g aus 50 ccm Wasser umgelöst; erhalten 12,8 g vom Schmelzpunkt 183—185°.

0,5140 g Subst., zu 10 ccm in Wasser gelöst, ergaben $\alpha_D = -0{,}10°$, $[\alpha]_D = -0{,}97°$, $[M]_D = -2{,}48°$.

Eine Lösung von 12 g der letzten Kristallisation in Wasser wurde mit Natronlauge zerlegt, die abgeschiedene Base ausgeäthert und die Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde der gelb gefärbte Rückstand im Vakuum destilliert. Unter 15—18 mm Druck ging die Base farblos und einheitlich bei 77° über (5,25 g). Sie ergab im 2 dm-Rohr eine Drehung $\alpha_D = +76{,}69°$.

J. M. Lovén gibt bei einer Rohrlänge von 1 dm für $\alpha_D = +38{,}28°$ an.

0,1384 g d-Base, mit 1,14 ccm 1/10-n·Salzsäure (1 Mol) neutralisiert und zu 10 ccm in Wasser gelöst, ergaben eine Drehung $\alpha_D = +0{,}137°$, $[\alpha]_D = +5{,}66°$, $[M]_D = +6{,}81°$.

Saures d-Tartrat des l-Amins.

Die erste Mutterlauge von dem l-Malat wird mit Natronlauge zerlegt, die Base ausgeäthert und die Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleiben 14,7 g gelb gefärbtes Amin, die mit einer Lösung von 18,2 g d-Weinsäure in 40 ccm Wasser versetzt werden. Beim Erkalten der Lösung kristallisieren 20,2 g große, nicht ganz farblose Kristalle aus, die einen Schmelzpunkt von 195—197° haben.

0,2740 g Subst., zu 10 ccm in Wasser gelöst, ergaben eine Drehung $\alpha_D = +0{,}76°$, also $[\alpha]_D = +14{,}23°$, $[M]_D = +38{,}6°$.

Die obigen 20,2 g wurden aus 50 ccm Wasser umkristallisiert. Beim Erkalten der Lösung entstanden erst ganz feine Nadeln, die sich nach Zugabe eines derberen Impfkristalles rasch in die stabilere Modifikation der großen, gut ausgebildeten Kristalle umwandelten. Erhalten 13,3 g vom Zersetzungspunkt 197—199°.

0,2746 g Subst.: $\alpha_D = +0{,}785°$, $[\alpha]_D = +14{,}29°$, $[M]_D = +38{,}76°$.

Aus den gesamten 13,3 g der letzten Kristallisation wurde die freie Base gewonnen. Siedep. $_{15}$—$_{18}$ 77°, wie oben. Im 2 dm-Rohr drehte das l-Amin die Ebene des polarisierten Lichts um 76,74° nach links; genau entsprechend der d-Base.

d-α-Phenyl-äthylammoniumsalz der N-Methyl-N-benzyloxy-sulfanilsäure.

Beim Zusammengehen von 3,3134 g d-Amin mit einer Lösung von 8,6240 g Natriumsalz in 27,36 ccm 1/1-n·Salzsäure (1 Mol) sammelt sich unter Selbsterwärmung der Lösung am Boden des Kolbens sofort ein schwach gelb gefärbtes Öl an, das rasch kristallisiert. Nach völligem Erkalten wird das Salz abgesaugt und mit Wasser gewaschen: 10,8 g nicht ganz farblose Kristalle, die bei 135—138,5° schmelzen. Orientierende Vorversuche mit kleinen Portionen ergaben folgende Resultate: Das Salz ist in Methyl- und Äthylalkohol leicht, in Wasser erheblich schwerer und in Essigester sehr schwer löslich. Beim Umkristallisieren aus diesen Lösungsmitteln wurde ein Schmelzpunkt von 135—140° erreicht.

I. 10 g d-Ammoniumsalz wurden aus 100 ccm Wasser umkristallisiert. Es kristallisierten 9,1 g farblose, verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 137—140° aus.

II. 9,1 g aus 90 ccm Wasser; 8,5 g vom Schmelzpunkt 136 bis 140°.

III. 8,5 g aus Alkohol umgelöst. 4 g farblose Nadeln, die beim Stehen an der Luft undurchsichtig wurden (Schmp. 137 bis 140°). Dabei wird wahrscheinlich Kristallalkohol abgegeben.

IV. Die 4 g wurden aus 400 ccm siedendem Essigester umkristallisiert. 3,8 g vom Schmelzpunkt 137—140,5°.

0,4141 g Subst., in Alkohol zu 10 ccm gelöst, drehten die Ebene des polarisierten Lichts im 2 dm-Rohr 0,368° nach rechts; $[\alpha]_D = +4,44°$, $[M]_D = +18,4°$.

0,1231 g Subst.: 0,2868 g CO_2, 0,0730 g H_2O.

0,1245 g Subst.: 7,8 ccm trockn. N (22,5°, 730 mm).

$C_{22}H_{26}O_4N_2S$ (414,3). Ber.: C 63,72 H 6,33 N 6,76.
Gef.: C 63,54 H 6,63 N 6,95.

0,7180 g lufttrockene Subst. aus Alkohol verloren im Vakuum bei 100° 0,0009 g an Gewicht.

7,7 g d-Ammoniumsalz, aus den gesammelten Mutterlaugen gewonnen, wurden aus 60 ccm Wasser umkristallisiert. Es wurden 6,8 g vom Schmelzpunkt 136—140° erhalten.

0,4184 g Subst., zu 10 ccm in Alkohol gelöst, ergaben eine Drehung $\alpha_D = +0,39°$, $[\alpha]_D = +4,66°$, $[M]_D = +19,3°$.

Zerlegung des d-Ammoniumsalzes mit Natronlauge.

6,4764 g d-Ammoniumsalz wurden in 15,63 ccm 1/1-n·Natronlauge (1 Mol) gelöst und die gelbe Lösung zur Entfernung des d-Amins dreimal mit Äther ausgeschüttelt, dann mit einigen ccm 4-n·Natronlauge versetzt und noch zweimal mit Äther ausgezogen. Das Natriumsalz der Säure kristallisierte bei Zugeben von noch etwa 20 ccm 4-n·Natronlauge aus. Das mit Alkohol ausgewaschene Salz war beinahe farblos, das Gewicht betrug 4,4 g.

0,3240 g Subst., zu 10 ccm in Wasser gelöst, ergaben im 2 dm-Rohr keine Drehung.

Verhalten der Methyl-benzyl-metanilsäure gegen Benzoepersäure.

Methyl-benzyl-metanilsäure, die nach den Angaben von R. Gnehm und Th. Scheutz[24]) dargestellt wurde, hatte nach dem Umkristallisieren aus etwa 70%iger Essigsäure einen Schmelzpunkt von 148—152° (obige Autoren geben keinen Schmelzpunkt an).

Beim Zusammengeben der Lösungen von 5 g Säure in 50 ccm Eisessig und 25 ccm Wasser und 7 g etwa 70%iger Benzoepersäure

[24]) J. pr. **63**, 405 (1901).

in 5 ccm Eisessig trat bald eine vorübergehende Violettfärbung auf, die nach zwei Stunden in hellgelb umgeschlagen war. Die klare Lösung wurde nach siebentägigem Stehen im Vakuum fast zur Trockene eingeengt, das auskristallisierte Produkt abgesaugt, mit Äther, dann mit Chloroform und zuletzt nochmals mit Äther zur Entfernung der Benzoe- und Benzoepersäure gewaschen. Es blieben 4,6 g einer farblosen Verbindung zurück, die sich bei 150° bräunte und bei 162—168° zersetzte. Beim Umkristallisieren von 1 g aus Wasser wurden 0,8 g vom Zersetzungspunkt 180 bis 183° erhalten.

0,2870 g lufttrockene Substanz verloren im Vakuum bei 100° 0,0167 g an Gewicht.

$C_{14}H_{15}O_4NS+1\,H_2O$ (311,2). Ber.: H_2O 5,79.
Gef.: H_2O 5,82.

0,1380 g getrocknete Subst.: 0,2891 g CO_2, 0,0702 g H_2O.

0,1232 g getrocknete Subst.: 5,25 ccm trockn. N (18°, 738 mm).

$C_{14}H_{15}O_4NS$ (293,2). Ber.: C 57,30 H 5,16 N 4,78.
Gef.: C 57,14 H 5,69 N 4,85.

0,5 g vom Zersetzungspunkt 180—183° wurden aus Alkohol umkristallisiert. Beim Kochen der klaren Lösung trat plötzlich eine Trübung auf. Jedenfalls wird dabei Kristallwasser abgegeben und die schwerer lösliche, wasserfreie Verbindung fällt aus. Aus der rasch filtrierten Lösung kristallisierten beim Erkalten 0,4 g vom Zersetzungspunkt 200° aus.

0,6602 g luftrockene Substanz verloren im Vakuum bei 100° 0,0014 g = 0,21% an Gewicht.

0,1256 g Subst.: 0,2627 g CO_2, 0,0628 g H_2O.

0,1283, 0,1242 g Subst.: 5,2, 5,05 ccm trockn. N (19°, 738 mm, 19°, 736 mm).

$C_{14}H_{15}O_4NS$ (293,2). Ber.: C 57,30 H 5,16 N 4,78.
Gef.: C 57,04 H 5,60 N 4,60, 4,60.

Durch erneutes Umkristallisieren aus Wasser wurde die Verbindung vom Zersetzungspunkt 182—184° zurückerhalten.

Die Abnahme des Gehalts an aktivem Sauerstoff während der Oxydation.

Eine Lösung von 0,5 g Methyl-benzyl-metanilsäure in 5 ccm Eisessig und 2,5 ccm Wasser wurde mit 0,7 g 75%iger Benzoepersäure

in 2 ccm Eisessig versetzt und von dieser Lösung sofort 1 ccm zu überschüssiger Kaliumjodidlösung gegeben. Das ausgeschiedene Jod muß sich rasch im überschüssigen Kaliumjodid lösen, weil sonst keine übereinstimmenden Resultate und viel zu geringe Sauerstoffwerte erhalten werden.

1 ccm Lösung	verbrauchte	7,95 ccm	1/10-n·$Na_2S_2O_3$
nach $1^1/_2$ Std.	verbrauchte	1 ccm	6,50 ccm	1/10-n·$Na_2S_2O_3$
„ 3 „	„	1 ccm	6,47 ccm	1/10-n·$Na_2S_2O_3$
„ 6 „	„	1 ccm	6,49 ccm	1/10-n·$Na_2S_2O_3$
„ 20 „	„	1 ccm	6,43 ccm	1/10-n·$Na_2S_2O_3$
„ 44 „	„	1 ccm	6,40 ccm	1/10-n·$Na_2S_2O_3$

Nach obigem Versuch wurden also nur etwa 45% der berechneten Menge Sauerstoff des Oxydationsmittels während der Reaktion verbraucht. Diese Tatsache läßt sich mit der fast quantitativen Veränderung des Reaktionsprodukts nicht vereinbaren. Eine eingehende Untersuchung wurde nicht vorgenommen.

Lebenslauf.

Ich, Heinrich Denner, wurde am 24. Januar 1903 in Eschenhof (OA. Künzelsau) geboren als Sohn des Landwirts Johann Denner und dessen Ehefrau Marie geb. Kümmerer. Ich besuchte die Lateinschule in Ingelfingen, das Gymnasium in Heilbronn und die Seminare in Schöntal und Urach, wo ich im März 1922 das Reifezeugnis erlangte.

Das Studium der Chemie begann ich im Sommersemester 1922 an der Universität Tübingen, wo ich am 21. November 1924 das Verbandsexamen bestand. Nach kurzem Aufenthalt an der Universität München siedelte ich wieder nach Tübingen über und führte nach bestandenem Doktorandum vorliegende Arbeit im organischen Laboratorium des Chemischen Instituts aus.